

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A01N 47/36

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00108272.8

[43] 公开日 2001 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1279015A

[22] 申请日 1993.11.18 [21] 申请号 00108272.8

分案原申请号 93114787.5

[30] 优先权

[32] 1992.11.18 [33] JP [31] 351474/1992

[32] 1992.12.25 [33] JP [31] 361997/1992

[32] 1993.2.10 [33] JP [31] 62424/1993

[32] 1993.4.6 [33] JP [31] 115138/1993

[71] 申请人 石原产业株式会社

地址 日本大阪市

[72] 发明人 林弘仁 吉井博 吉田常象

栗山康秀 上林繁久

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳

权利要求书 6 页 说明书 53 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 增强除草活性的方法、活性增强的除草组合物和增强活性组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种用乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油增强含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物活性的方法;一种含有某种磺酰脲类除草活性成分、乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的活性增强的除草组合物;以及一种含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的增强活性组合物,此增强活性组合物可用作含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物的活性增强剂。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种增强含有至少一种选自 N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]-3-二甲氨基羰基-2-吡啶磺酰胺及其盐的磺酰脲类除草活性成分的除草组合物活性的方法, 其包括使用乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油, 和至少一种选自下列的其他除草活性成分, 上述其他除草活性成分包括 2,4-二氯苯氧基乙酸和其烷基酯及其盐、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸及其盐、2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基均三嗪、3-(1-甲乙基)-1H-2,1,3-苯并噻二嗪-4(3H)-酮-2,2-二氧化物、2-氯-2',6'-二乙基-N-(甲氧甲基)-N-乙酰苯胺、2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)-N-乙酰邻甲苯胺、2-氯-N-异丙基-N-乙酰苯胺、N-(1-乙丙基)-2,6-二硝基-3,4-二甲代苯胺、2-(3,5-二氯苯基)-2-(2,2,2-三氯乙基)环氧乙烷、3,5-二溴-4-羟基苄腈、其羧酸酯及其盐、5,7-二甲基-N-(2,6-二氯苯基)-1,2,4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-磺酰胺、2-氯-N-(乙氧甲基)-2'-乙基-6'-甲基-N-乙酰苯胺、S-辛基硫代羧酸 O-(6-氯-3-苯基-4-吡嗪基)酯、1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-乙磺酰基-2-吡啶磺酰基)脲及其盐、2-[2-氯-4-(甲磺酰基)苯甲酰基]-1,3-环己二酮及其盐、3-氯-5-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基甲酰基氨基磺酰基)-1-甲基吡唑-4-羧酸甲酯及其盐和 3-(3,4-二氯苯基)-1-甲氧基-1-甲基脲。
2. 按照权利要求 1 的方法, 该方法进一步包含使用其他表面活性剂。
3. 一种活性增强的除草组合物, 其包括至少一种选自 N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]-3-二甲氨基羰基-2-吡啶磺酰胺及

其盐的磺酰脲类除草活性成分、乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油，和至少一种选自下列的其他除草活性成分，上述其他除草活性成分包括2, 4-二氯苯氧基乙酸和其烷基酯及其盐、3, 6-二氯-2-甲氧基苯甲酸及其盐、2-氯-4-乙氧基-6-异丙氧基均三嗪、3-(1-甲乙基)-1H-2, 1, 3-苯并噻二嗪-4(3H)-酮-2, 2-二氧化物、2-氯-2', 6'-二乙基-N-(甲氧甲基)-N-乙酰苯胺、2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)-N-乙酰邻甲苯胺、2-氯-N-异丙基-N-乙酰苯胺、N-(1-乙丙基)-2, 6-二硝基-3, 4-二甲代苯胺、2-(3, 5-二氯苯基)-2-(2, 2, 2-三氯乙基)环氧乙烷、3, 5-二溴-4-羟基苄腈、其羧酸酯及其盐、5, 7-二甲基-N-(2, 6-二氯苯基)-1, 2, 4-三唑并[1, 5-a]嘧啶-2-磺酰胺、2-氯-N-(乙氧甲基)-2'-乙基-6'-甲基-N-乙酰苯胺、S-辛基硫代羧酸O-(6-氯-3-苯基-4-吡嗪基)酯、1-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-乙磺酰基-2-吡啶磺酰基)脲及其盐、2-[2-氯-4-(甲磺酰基)苯甲酰基]-1, 3-环己二酮及其盐、3-氯-5-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰基)-1-甲基吡唑-4-羧酸甲酯及其盐和3-(3, 4-二氯苯基)-1-甲氧基-1-甲基脲。

4. 按照权利要求3的活性增强的除草组合物，其进一步包含一种其他的表面活性剂。

5. 一种用作为除草组合物活性增强剂的增强活性的组合物，其含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油，所述的增强活性的组合物包含至少一种选自N-[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]-3-二甲氨基羰基-2-吡啶磺酰胺及其盐的磺酰脲类除草活性成分、和至少一种选自下列的其他除草活性成分，上述其他除草活性

成分包括 2, 4-二氯苯氧基乙酸和其烷基酯及其盐、3, 6-二氯-2-甲氧基苯甲酸及其盐、2-氯-4-乙氧基-6-异丙氨基均三嗪、3-(1-甲乙基)-1H-2, 1, 3-苯并噻二嗪-4(3H)-酮-2, 2-二氧化物、2-氯-2', 6'-二乙基-N-(甲氧甲基)-N-乙酰苯胺、2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)-N-乙酰邻甲苯胺、2-氯-N-异丙基-N-乙酰苯胺、N-(1-乙丙基)-2, 6-二硝基-3, 4-二甲代苯胺、2-(3, 5-二氯苯基)-2-(2, 2, 2-三氯乙基)环氧乙烷、3, 5-二溴-4-羟基苄腈、其羧酸酯及其盐、5, 7-二甲基-N-(2, 6-二氯苯基)-1, 2, 4-三唑并[1, 5-a]嘧啶-2-磺酰胺、2-氯-N-(乙氧甲基)-2'-乙基-6'-甲基-N-乙酰苯胺、S-辛基硫代羧酸 O-(6-氯-3-苯基-4-哒嗪基)酯、1-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-乙磺酰基-2-吡啶磺酰基)脲及其盐、2-[2-氯-4-(甲磺酰基)苯甲酰基]-1, 3-环己二酮及其盐、3-氯-5-(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰基)-1-甲基吡唑-4-羧酸甲酯及其盐和 3-(3, 4-二氯苯基)-1-甲氧基-1-甲基脲。

6. 按照权利要求 5 的增强活性的组合物, 其进一步包含一种其他的表面活性剂。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述的增强活性的除草组合物是一种油基悬浮剂, 该油基悬浮剂含有 N-[(4, 6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]-3-二甲氨基羰基-2-吡啶磺酰胺和/或其盐、植物油和/或矿物油和其他表面活性剂、和至少一种选自下列的其他除草活性成分, 上述其他除草活性成分包括 2, 4-二氯苯氧基乙酸和其烷基酯及其盐、3, 6-二氯-2-甲氧基苯甲酸及其盐、2-氯-4-乙氧基-6-异丙氨基均三嗪、3-(1-甲乙基)-1H-2, 1, 3-苯并噻二嗪-4(3H)-酮-2, 2-二氧化物、2-氯-2', 6'-二乙基-N

Ethylan TT-15 还描述于 Zizaniology, vol. 2, pp. 183 - 189, 1990.

本发明所用植物油包括, 例如橄榄油、爪哇木棉油、蓖麻油、番木瓜油、山茶油、椰子油、芝麻油、玉米油、米糠油、花生油、菜子油、棉子油、豆油、亚麻子油、桐油、葵花油和红花油及其原始脂肪酸和脂肪酸烷基酯等, 而所用矿物油包括石蜡如液体石蜡、石油石蜡等。如果必要, 也可使用上述例举的油的混合物。

所用优选油为植物油例如玉米油、菜子油、棉子油、豆油、葵花油和红花油及其原始脂肪酸和脂肪酸烷基酯, 更优选的是玉米油和菜子油。

上述脂肪酸包括, 例如  $C_{12-22}$  饱和或不饱和脂肪酸如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸、巴西烯酸等而其烷基酯包括例如  $C_{1-18}$  直链或支链烷基酯例如甲酯、丁酯、异丁酯、油酯等。

如果必要, 本发明中也可以使用除乙氧基脂肪胺类表面活性剂外的其它表面活性剂。由于另外使用的此类其它表面活性剂可以提高植物油和/或矿物油的水分散性, 因此优选在施用时用水稀释含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物或活性增强的除草组合物。因而, 另外使用上述此类其它表面活性剂是优选方案中的一种。此其它表面活性剂可以在制备制剂时通过预先与乙氧基脂肪胺类表面活性剂或植物油和/或矿物油混合或者通过掺合到活性增强的除草组合物或增强活性组合物中使用。

可用于本发明的此其它表面活性剂具体地包括, 例如烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、木素磺酸盐、聚氧乙烯乙二醇烷基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧丙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯苯乙烯基

苯基醚、聚羧酸酯 (polycarboxylate)、磺化琥珀酸二烷基酯盐、烷基二甘醇醚硫酸盐、聚氧乙烯烷芳基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷芳基磷酸酯盐、聚氧乙烯氢化蓖麻油、苯乙烯基苯基磷酸盐、萘磺酸盐与甲醛水溶液的缩合物、苯甲酸盐、聚甘油脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯、脂肪酸醇聚乙二醇醚等。如果必要,也可以以其混合物的形式使用上述例举的表面活性剂。

另外,如果必要,本发明中也可以使用溶剂。此溶剂可以在制备制剂时通过预先与乙氧基脂肪胺类表面活性剂或植物油和/或矿物油混合或者通过掺合到活性增强的除草组合物或增强活性组合物中使用。

而且,如果必要,本发明中还可以按上述溶剂中相同的方法使用抗沉降剂、抗泡沫剂、抗氧化剂等。

可用于本发明的溶剂具体地包括,例如醇如丙醇和异丁醇,醚如二乙氧乙烷,酮如环己酮和甲基异丁基酮,脂肪酸如乙酸和丁酸,酯如乙酸异丙酯和乙酸丁酯,含氮或硫的溶剂如N-甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,水,脂肪烃如正链烷烃和异链烷烃,芳香烃如苯、烷基苯、萘、烷基萘、二苯基乙烷和苯基二甲苯基乙烷等。而抗沉降剂具体地包括硅石、膨润土-烷基胺复合物、膨润土、白碳、硅酸铝镁等。如果必要,上述所例举的每种溶剂和抗沉降剂也可以分别以其混合物的形式使用。

本发明乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的混合体积比通常选自27:1-1:16,优选6:1-1:16,更优选4:1-1:8和最优选4:1-1:4的范围。

本发明中，当掺入其它表面活性剂、溶剂、抗沉降剂、抗泡沫剂、抗氧化剂等时，其混合比率通常为：

当将 (1) 乙氧基脂肪胺类表面活性剂、(2) 植物油和/或矿物油、(3) 活性增强的除草组合物或 (4) 增强活性组合物的全部重量计为 100 份重量比时 (其中 (1) 至 (4) 中的每一个都包括其它表面活性剂、溶剂、抗沉降剂、抗泡沫剂、抗氧化剂等)，此时各自为：其它表面活性剂为 1 至 30 份重量比，优选 2 至 20 份重量比，溶剂为 0.5 至 30 份重量比，优选 1 至 20 份重量比而抗沉降剂、抗泡沫剂或抗氧化剂为 0.05 至 10 份重量比，优选 0.1 至 5 份重量比。

本发明增强活性组合物在常温下通常为液体，而在实际使用时，如果必要，可以将此组合物用吸油剂以及各种农业制剂的添加剂固化，如果必要，可随后制成粒剂。

所用的吸油剂包括，例如白碳、水解了的淀粉、高岭土、粘土、滑石粉、硅藻土、人工合成的硅藻土和石灰制品、石棉、高岭土和丝云母的混合物、硅酸钙、碳酸钙、碳酸硅酸钙、酸性粘土、碳黑、石墨、珍珠岩、矾土、二氧化钛、碱式碳酸镁、硅铝酸镁 (Magnesium Silicate aluminate)、硅石-矾土填料、硅酸镁水合物等。如果必要，也可以使用上述例举的吸油剂的混合物。所用吸油剂的量适合在其通常使用的范围内选择。

当本发明增强活性组合物为液体的情况下，在实际使用时，如果必要，可以用胶凝剂和各种农业制剂的辅助剂将其转化成凝胶，如果必要，随后可用水溶性膜包裹。

所用胶凝剂包括，例如硅石、有机绿坡缕石、粘土、氢化蓖麻油、高级脂肪酸、高碳醇、磺化琥珀酸二烷基酯盐、苯甲酸盐、烷基硫酸

盐、水和聚丙烯聚合物或聚丙烯共聚物的混合物、12-羟基硬脂酸等。如果必要，也可以使用上述例举的胶凝剂的混合物。所用胶凝剂的量可依胶凝剂种类各不相同，而当将增强活性凝胶组合物的总量计为100份重量比时，一般使用0.1至50份重量比的胶凝剂。

在本发明中，在实际使用时，如果必要，也可以通过上述相同的方法用各种农业制剂的添加剂将常温下一般均为液体的乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油转变成固体或凝胶。

本发明增强含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物的除草活性的方法一般是，用50至2000升/公顷的水、优选100至1000升/公顷的水稀释除草组合物，而上述水中含有的(1)液体乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的总体积或(2)液体增强活性组合物在0.01至5%体积比、优选0.02至2%体积比的范围内。

当乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油为固体或凝胶，或者增强活性组合物为固体或凝胶时，所用乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的量与上述液体的情况相同。

在本发明中，如果必要，除磺酰脲类除草活性成分外，也可以使用其它除草活性成分，这样可拓宽控制杂草种类并展示出协同除草效力。

作为此类其它除草活性成分如下所列举的除草活性成分。此其它除草活性成分中的一种或更多种可以与磺酰脲类除草活性成分、优选化合物A和/或其盐一起使用。其它除草活性成分中的两种或更多种可以以预先一起制得的常规制剂或者以分别制备的独立制剂以及在施用时掺合成混合物的形式使用。

- 2,4-二氯苯氧基乙酸(俗名:2,4-滴),其烷基酯及其盐



可以与上述相同,或者不需用水稀释而直接施用,也就是说以微量喷雾法施用,其中活性增强的除草油基悬浮剂按照常规制备农业制剂的方法制备成适于微量喷雾的制剂。

本发明增强含有化合物 A 和/或其盐的除草凝胶组合物活性的方法和活性增强的除草凝胶组合物详述如下。

含有化合物 A 和/或其盐的除草凝胶组合物的制备通常可以通过将化合物 A 和/或其盐、植物油和/或矿物油、其它表面活性剂、胶凝剂、及任选地各种农业制剂的辅助剂与其它除草活性成分混合,或者通过先将组分混合并随后将其与剩余的组分混合制成凝胶制剂,如果必要,可将其中混合的组分加热。

除了在制备时加入乙氧基脂肪胺类表面活性剂外,本发明活性增强的除草凝胶组合物可通过与上述制备含有化合物 A 及其盐的除草凝胶组合物相同的方法制成凝胶制剂。

所用各种农业制剂的辅助剂适宜地选自上述辅助剂,优选地通常含有如抗沉降剂、溶剂、尿素等的辅助剂。

为了制备含有化合物 A 和/或其盐的除草凝胶组合物及活性增强的除草凝胶组合物,在将除草凝胶组合物或活性增强的除草凝胶组合物的总量计为 100 份重量比的情况下,可使用 0.5 至 20 份重量比、优选 1 至 6 份重量比的化合物 A 和/或其盐, 10 至 93.8 份重量比、优选 20 至 85 份重量比的植物油和/或矿物油, 2 至 25 份重量比、优选 2 至 15 份重量比的其它表面活性剂, 0.1 至 50 份重量比、优选 5 至 40 份重量比的胶凝剂, 任选地 0.1 至 70 份重量比、优选 0.5 至 50 份比的各种农业制剂的辅助剂,和任选地 0.5 至 75 份重量比、优选 0.5 至 50 份重量比的其它除草活性成分来制备,至于其中

预先含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂的活性增强的除草凝胶组合物, 可以用3至65份重量比、优选5至45份重量比的乙氧基脂肪胺类表面活性剂制备。

所制的含有化合物A和/或其盐的除草凝胶组合物通常用50至2000升/公顷、优选100至1000升/公顷的含有0.01至2%体积比、优选0.5至1%体积比的乙氧基脂肪胺类表面活性剂的水稀释后施用。

活性增强的除草凝胶组合物通常通过用水稀释后使用, 其中水量可以与上述相同。

本发明中, 以水可分散性粒剂、可湿性粉剂、糊剂或凝胶剂的形式制备的含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物和活性增强的除草组合物可通过用水溶性膜等包裹放入适于使用的各种容器中。用过的容器可简单地用火烧毁或可再次使用, 这是因为应防止容器与农用化学器直接接触。用水溶性膜等包裹的放于容器内的制剂可通过倾倒容器或通过向容器中压入空气的方法方便地取出, 随后制剂在水中易于分散。因此, 通过将制剂用水或用含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂和植物油和/或矿物油的水稀释后施用是有效的。

通过向叶面施药, 本发明含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物(本发明增强除草活性的方法已使其活性增强)及本发明活性增强的除草组合物可广泛地控制杂草, 此杂草包括莎草科(或Cyperaceae), 例如碎米莎草(Cyperus iria L.)和香附子(Cyperus rotundus L.); 禾本科(或gramineae)如稗草(Echinochloa crus-galli L.), 马唐(Digitaria sanguinalis L.), 狗尾草(Setaria viridis L.), 牛筋草(Eleusine indica L.), 野燕麦(Avena fatua L.), 阿刺伯高粱

(*Sorghum halepense* L.) 和匍匐冰草 (*agropyron repens* L.); 以及宽叶杂草如苘麻 (*Abutilon theophrasti* MEDIC.), 圆叶牵牛 (*Ipomoea purpurea* L.), 藜 (*Chenopodium album* L.), 刺黄花稔 (*Sida spinosa* L.); 马齿苋 (*Portulaca oleracea* L.), 绿苋 (*Amaranthus viridis* L.), 钝叶决明 (*Cassia obtusifolia* L.), 龙葵 (*Solanum nigrum* L.), 大马蓼 (*Polygonum lapathifolium* L.), 繁缕 (*Stellaria media* L.), 宾州苍耳 (*Xanthium strumarium* L.), 弯曲碎米荠 (*Cardamine flexuosa* WITH), 宝盖草 (*Lamium amplexicaule* L.) 和铁苋菜 (*Acalypha australis* L.)。因此, 本发明除草组合物可在很广的范围内使用, 例如除了旱地田外还可用于作物地如果园和桑园, 以及非作物地如森林, 土路, 操场, 工厂空地和赛马场。

特别是上述含有某种磺酰脲类除草活性成分的除草组合物及本发明活性增强的除草组合物可控制有害杂草而对作物无任何化学损伤, 因此在农田中使用是十分有效的。而且本发明除草组合物可以与其它农用化学品、化肥、防护剂等一齐混合或结合使用, 并通过如此使用继而可达到更显著的效果和作用。

下列实施例作为参考描述了本发明, 但应注意这些实施例对本发明无任何限制作用。

增强含有某种磺酰脲类除草活性成分的可湿性粉剂和水可分散性粒剂的除草活性的方法的实施例如下:

#### 实施例 1

- |                   |          |
|-------------------|----------|
| (1) 化合物A(纯度93.8%) | 82.4份重量比 |
| (2) 烷基萘磺酸钠缩合物     | 5.0份重量比  |

(商品名: Supragil MNS/90;

由Rhône-Poulenc生产)

(3) 十二烷基苯磺酸钠 4.0份重量比

(商品名: Rhodacal LDS-10;

由Rhône-Poulenc生产)

(4) 芒硝 8.6份重量比

将上述组分均匀混合并向混合物中加入水, 进一步捏和。混合物进行挤压制粒。干燥并粒度分级后, 得到水可分散性粒剂。

所得制剂可用含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂、植物油和/或矿物油和其它表面活性剂的水稀释后使用。

#### 实施例 2

(1) 化合物A(纯度93.8%) 82.8份重量比

(2) Supragil MNS/90(商品名) 5.0份重量比

(3) Rhodacal LDS-10(商品名) 4.0份重量比

(4) 膨润土 8.2份重量比

将上述组分均匀混合并向混合物中加入水, 进一步捏和。混合物进行挤压制粒。干燥并粒度分级后, 得到水可分散性粒剂。

所得制剂可用含有乙氧基脂肪胺类表面活性剂、植物油和/或矿物油和其它表面活性剂的水稀释后使用。

#### 实施例 3

(1) 化合物A(纯度93.8%) 82.8份重量比

(2) Supragil MNS/90(商品名) 5.0份重量比

(3) 十二烷基苯磺酸钠 12.2份重量比

(商品名: Neogen Powder;

由Daiichi Kogyo Seiyaku